



TITLE:

抄録

AUTHOR(S):

CITATION:

抄録. 物理化學の進歩 1931, 5(2): 21-35

ISSUE DATE:

1931

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/45912>

RIGHT:

抄 録

- Z. Bay, W. Finkelnburg 及び W. Steiner——水素の新分子スペクトル系に就て.....
- F. Zartman ——分子速度の測定
- E. C. Markham 及び A. F. Benton——酸化珪素による混合瓦斯の吸着...
- R. S. Bradley——Langmuir 氏吸着恒温式に就て
- H. S. Taylor ——吸着過程の活性化エネルギー.....
- E. A. Moelwyn-Hughes 及び G. N. Hinshelwood——溶液中の反応の運動論.....
- Walter König—— Ce O_2 の存在に於ける HCN の生成.....
- H. J. Schumacher 及び G. Stieger——沃素と沃度エチレンの光化学反応に對する光の波長の影響.....
- Griffiths 及び Norish——鹽素の存在に於ける三鹽化窒素の光化学分解...

水素の新分子スペクトル系に就て

Z. Bay, W. Finkelburg 及び W. Steiner; Zeitschr. phys.
Chem. B, 11, 351 (1931)

數年前著者等は水素の分子スペクトルを、種々の條件の下に研究中或る一定の條件に於ては、波長 5836—3761 オングストローム(黄色部)の間にある線群が特に強く現れ、残りのスペクトルは殆ど消え去る事を見出した。(Bay 及び Steiner, Zeitschr. phys. Chem. B, 1, 239, (1928))黄色線群の現れる最も適當な條件は振動回路の電気容量が 10^{-2} —0.5 マイクロアラッド(電流の強さは 50—200 アムペア)の時である。

この黄色線群は水素の分子に歸因するものである事は、放電管中の水素原子の濃度が増加するに隨つてその強度を減じ反對に原子に歸因するバルマー系が強くなつた事より確められるのである。

上の波長範圍に於て、スペクトルは曲面格子にかけて、約 140 本の線の波長が測定されたが、これを 1929 年に Finkelburg 及び Mecke 或は Richardson によつてなされた水素分子スペクトルの分析の結果に比べると、今まで考へられた何れの系列にも屬しない。

この新しい系列は、スペクトルに縞が現れないので、 $H_2 + H_2$, H_2^+ によるもので無くして、 H_2 のスペクトルに屬するものであり、又上述の如き特種の刺激條件を要する事より、普通には禁じられた電子轉移によるものと思はれるのである。

更に青紫色の部分に別に形を異にした線群が現れることを同時に發見してゐるが、測定された線の八割までが一定の波數差を有する事より、この二つの系列は夫々 2.1 及び 2.6 ヴォルトの初項を有し最終項を共通にもつてをるものである事が推定される。(北 川)

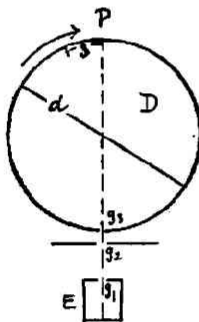
分子速度の測定

I. F. Zartman; Phys. Rev. 37, 383—91(1931)

Maxwell-Boltzmann の氣體分子の速度分配律は氣體運動論の基礎をなす重要な法則であつて、氣體に關する幾多の理論的發展の源となつたものであるが、1920 年迄は唯間接に證明されたに過ぎなかつた。其後分子線の性質を利用して金屬蒸氣の分子速度及び其の “Velocity spectrum” の測定に關する研究が行はれるに至つたが、尙分配律に對しては未だ定性的證明の域を脱する事が出来なかつた。之に對して著者は從來の研究方法を改良して一層鋭敏な測定裝置を考案したのである。

今第 1 圖に於て、E なる容器中の蒸氣が二つの間隙 g_1 及び g_2 を通つて g_3 なる間隙を有する圓筒 D 内に進む場合を考へる。但しこの裝置全體が眞空裝置

第 一 圖



内にあるものとする。此時 E 内の蒸氣の平均自由行路が間隙 g_1 の幅よりも大になる様に調節すれば E から出る蒸氣の流れは g_2 に依て精密に方向が限定された分子線を形成し、圓筒 D が靜止して居る場合には g_3 から進入した分子線は g_3 の對壁 P に當つて茲に凝結するのであるが、D が廻轉する場合には、分子線の當る位置が P 點から多少偏差を生ず可きである。この偏差の大きさを S とすれば

$$S = \pi d^2 n / c$$

となる。但し d は圓筒の直徑、 n は圓筒の廻轉速度、 c は分子の速度である。即ち S に依て分子速度 c が求められる。然るに分子線を構成する各分子の速度が一樣でなく所謂速度の分配があるならば、それに應じて S が夫々異り、從て分子の凝結密度の變化を生じて、其處に分子線内に於ける分子速度の分配狀態に相當

(24)

抄

録

するもの、即ち “Velocity Spectrum” が現れる可きである。

次に Maxwell-Boltzmann の法則から偏差分子線の強度 $(I = \frac{dn}{ds})$ の分配を、
の函数として表すと次の様になる。

$$I = I_0 \left\{ e^{-(S_a/S+a)} \left[\left(\frac{S_a}{S+a} \right)^2 + 1 \right] - e^{-(S_a/S-a)} \left[\left(\frac{S_a}{S-a} \right)^2 + 1 \right] \right\}$$

茲に I_0 は偏差を起さぬ分子線の實際の強度を表し、 a は其の幅の $\frac{1}{2}$, S_a は最も probable な速度を有する分子の偏差を表すものである。

扱、實驗に於ては分子線として Bi の蒸氣を用ひ、P の部分に硝子板を取付け
衝突分子の反射を防ぐ爲に豫め Bi の薄膜を附着させた。實驗は大體次の表の様

	温 度	回 轉 數	時 間
1	851°C	120.7 r.p.s.	12
2	851	241.4	22
3	851	60.35	7
4	795	120.7	8

な條件に於て爲された。其の結果得た硝子
板上の凝結分子の密度を microphotometer

に依て測定して I と S との關係を求め、

之と上に擧げた理論的關係と比較して第 2

圖の如き結果を得た。但し A. Leu (Z. f.

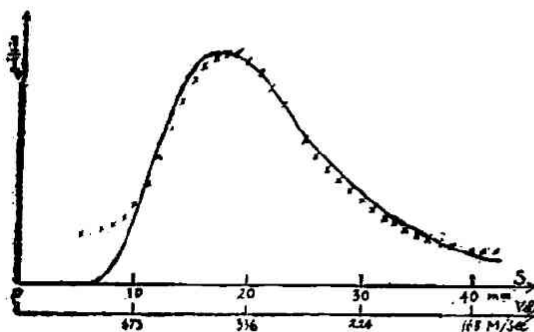
Physik 49, 498, 1928) の説をとり、Bi の

蒸氣は Bi と Bi₂ とよりなるものとして計算し、Bi:Bi₂=4:6 とする時實驗値

(×印)と理論値(實線)が
最もよく一致を示した。

第 2 圖は上の表の實驗
(2)の結果を示すもので、
幅 0.6mm. 長さ 10mm
の間隙から進入する分子
線が約 40mm に擴大さ
れて居る。速度の分布は
約 168—673 m/Sec. で

第 二 圖



—(抄 録)—

350 の附近に極大が現れて居る。實驗誤差は5%の程度であると云ふ。

(後 藤)

酸化珪素による混合瓦斯の吸着

E. C. Markham 及び A. E. Benton; J. Amer.

Chem. Soc. 53, 497 (1931)

混合瓦斯の吸着の研究は觸媒反應の研究に於て、又混合瓦斯の分離操作及吸着作用の本質的研究に於て重要な意味を有するものである。然るに之に関する研究は割合に少くして唯二三を數ふるのみである。著者等が吸着媒として酸化珪素を選びし理由は之が觸媒として廣く用ひられて居る事及 CO , CO_2 , O_2 等に対しては二次型吸着(即ち非選擇性)をする事である。然も之等の瓦斯は實驗溫度範圍内(0° 及 100°C)では SiO_2 によつて化合しない特質がある、装置は吸着媒を入れてある管 B、之に連る壓力計 M, Töpler pump T、及瓦斯分析用ビュレット A よりなる。實驗方法は混合瓦斯の時には流式法によつて 760mm. の下に一定組成の混合瓦斯を B に 2 時間通す十分に吸着して平衡に達した時には此の瓦斯を T にて引き出して A にて分析して其の組成を定める。單獨瓦斯の時には靜式法によりて平衡後の瓦斯を上のように T にて引き出して其の容積を A にて讀むのである。比較用氣體としては He を用ひ之は SiO_2 に吸着しないものとした。吸着量は斯く吸み出したる瓦斯の一定條件に於ける容積と同條件に於ける He 瓦斯の容積との差より求めた。斯く求めたる實驗値に就いて Langmuir の吸着恒溫式が完全に成立するを見た。即ち $V = V^\circ \frac{ap}{1+ap}$ より誘導される。

$$1/V = (1/aV^\circ)(1/p) + (1/V^\circ)$$

の関係より $1/V$ と $1/p$ とは直線的關係を與える事を見た。此所に V は吸着量, p は平衡壓, a 及 V° は恒數である。此圖によりて各瓦斯の恒數 a 及 V° が求まる。

(26)

抄

録

混合瓦斯の時には Langmuir 式は

$$V_1 = \frac{aV_1^0 p_1}{1 + a p_1 + b p_2} \dots\dots\dots(1)$$

$$V_2 = \frac{bV_2^0 p_2}{1 + a p_1 + b p_2} \dots\dots\dots(2)$$

となる、此の式もよく適用される事を見た、即ち、

$$\frac{1}{V_2} = \frac{1 + 760a}{bV_2^0 p_2} + \frac{b-a}{bV_2^0} \quad (p_2 = 760 - p_1 \text{ なり})$$

により $\frac{1}{V_2}$ と $\frac{1}{p_2}$ を圖示すれば $\text{CO}-\text{O}_2$ 系の各成分及 CO_2-O_2 又 CO_2-CO 系の CO_2 に對して直線的關係を與へる。併し CO_2 混合氣の CO 又 O_2 に對しては適用されぬ事を見た。又、(1) 及 (2) の比より求められる。

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{760bV_2^0}{aV_1^0 p_1} - \frac{bV_2^0}{cV_1}$$

に就いても $\text{CO}-\text{O}_2$ 系に對しては $\frac{V_2}{V_1}$ と $\frac{1}{p_1}$ との關係が直線的であつてよく適用されるが、 CO_2-O_2 、 CO_2-CO 系に對しては CO_2 の低壓に於て略直線的であるが高壓に於ては違背する事を見る。此の式に就いて各單獨瓦斯に就いて求めたる a 、 b 、 V_1^0 、 V_2^0 等を入れて混合氣中の或一成分の吸着量 V_m を求める事が出来る。今單獨瓦斯の吸着恒溫式より求めたる吸着量 V_s 及實測値 V_{obs} 、上述の V_m 等を比較して見るに $\text{CO}-\text{O}_2$ 系の夫々の成分並びに CO_2 混合氣の CO_2 成分に對しては $V_s > V_{obs} \approx V_m$ であるが CO_2 混合氣の CO 及 O_2 に對しては CO_2 の高壓に於て $V_m < V_s < V_{obs}$ なる關係がある事を見た、此の場合 $V_s < V_{obs}$ なる事は (1) 及 (2) 式に違背する事にして、之は CO 又 O_2 の吸着分子の蒸發速度が近邊に吸着して居る CO_2 分子によりて減少する事を意味する。此處に於て著者等は二種の吸着分子間の相互作用の存在を暗示して居る。(李)

Langmuir 氏吸着恒温式に就て

R. S. Bradley; Phil Mag. 11, [71] 690 (1931)

Langmuir 氏吸着恒温式 $x = c_1 c_2 / (1 + c_2 p)$ に於て c_1 及 c_2 は共に温度の函数である所の恒数である。此處に於て x は吸着媒の一定面積に於ける吸着氣體の重量を表す。Zeise は炭素による氣體の吸着が Langmuir の式にてよく表されることを示した。そして又實驗的に $c_1 = a_1 - b_1 T$, $c_2 = \frac{10^{a_2}}{T^{b_2}}$ なることを見たのである。著者は理論的に此の式を導くために次の如く考へたのである。先づ Langmuir 式を熱力學的に誘導する。それには Beattie 及 Bridgman の状態方程式

$$p = \frac{RT}{V^2} (1 - \epsilon) [V - B] - \frac{A'}{V^2}$$

を Virial 形に直して

$$p = \frac{RT}{V} + \frac{RT}{V^2} \beta + \frac{RT}{V^3} \gamma + \frac{RT}{V^4} \delta$$

とする。故に自由エネルギーは

$$\int V dp = RT \left[-\log V + \frac{2\beta}{V} + \frac{3\gamma}{2V^2} + \frac{4\delta}{3V^3} \right] + F_0$$

となる。二元氣體に對しては同様に

$$\int A dp = RT \left[-\log A + \frac{2\beta}{A} + \frac{3\gamma}{2A^2} + \frac{4\delta}{3A^3} \right] + F_0$$

とするを得る。此處に於て β, γ , 等は温度の函数であつて $\beta = B_0 - \frac{C}{T^3} - \frac{A_0}{RT}$ である。今 x を單位面積に吸着したる瓦斯分子の數とすると $x = 1/A$ となる。故に上式は

$$\log p + \frac{F_0'}{RT} = \log x + 2\beta x + \frac{3}{2} \gamma x^2 + \frac{4}{3} \delta x^3 + \frac{F_0''}{RT} \dots\dots\dots (1)$$

となる。此れが吸着恒温式にして、此れを整理することによりて Langmuir 式

(28)

抄

録

を誘導することが出来るが、今はこれを暫く措いて c_1, c_2 等の温度函数を求めよう。Langmuir 式は此れを變形することによりて $p = x/(c_1c_2 - c_2x)$ とするを得る。故に

$$\log p = \log x - \log c_1c_2 + \frac{x}{c_1} + \frac{x^2}{2c_2^2} + \dots \dots \dots (2)$$

となる。(1) 及 (2) より

$$-\frac{1}{c_1} = 2\beta = 2\left(B_0 - \frac{C}{T} - \frac{A_0}{RT}\right) \dots \dots \dots (3)$$

$$\frac{\Delta F}{RT} = -\log c_1c_2 \dots \dots \dots (4)$$

なることを見る。(3) の場合は實際に於て CO_2 の吸着の時に現れる。又 T^{-3} 項を無視することによつて $c_1 = a_1 - b_1T$ の式も誘導される。又

$$\frac{d\left(\frac{\Delta F}{RT}\right)}{dT} = -\frac{\Delta H_0}{RT^2}$$

なるが故に ΔH_0 が温度に無關係なりとして容易に (4) より

$$\log c_1c_2 = \frac{C_{\text{const.}}}{T} + \text{const.}$$

を誘導することが出来る。故に $\log c_1c_2$ と $\frac{1}{T}$ の関係は直線的であるが實際に於て低温の場合を除き此の関係がよく當てはまることを見た。斯くして c_1, c_2 の温度函数を理論的に與へることが出来、又二元氣體に Virial 方程式を應用することが出来ることを見た。(李)

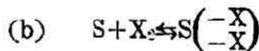
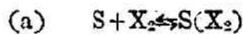
吸着過程の活性化エネルギー

H. S. Taylor; J. Amer. Chem. Soc. 53, 548 (1931)

吸着を二大別すると可逆的吸着と不可逆的吸着とになる。從來の理論的研究には主として前者を取扱ひ後者を省みなかつた傾向がある。その結果從來の説に依

つて説明出来ない様な實驗結果が屢々現はれてゐる。例へば吸着量が温度、壓力の或る範圍に異常なる變化を示したり、吸着熱が温度と共に異常なる變化を示したり、或は吸着平衡に達する時間又は吸着ガスの蒸發速度等が現在行はれてゐる説に反する場合がある。之等の場合を旨く説明せんが爲に Taylor は此論文に於て従來の Langmuir の説を擴張した一般説を出してゐる。

この説の根本をなすものは Langmuir の考へと異り、吸着速度は必ずしも大であり得ない。その理由として吸着熱及び活性化熱に差異のある少くとも二つの吸着過程を考へ活性化熱の大なる吸着は徐々に行はれると考へてゐる。この吸着過程は次の様な分子吸着及び原子吸着が最も普通に考へられる。S は固體表面原子、 X_2 は二原子分子である。



吸着熱を夫々 Q_a , Q_b とし活性化熱を E_a , E_b とする。一般に $Q_b > Q_a$ 及び $E_b > E_a$ であるとする。吸着量と温度との關係圖が得られる。これに依つて恒壓平衡に於ける吸着量の異常なる變化が説明出来る。

次に吸着量と吸着熱との關係に於ても (a)→(b) なる變化と表面の不均一性から典型的な曲線が得られる。この曲線は一つの極小點及び一つの極大點とを有し活性化熱の差異によつてその形が變化する。

又従來の考へに於て蒸發速度は $e^{-\frac{Q}{RT}}$ に比例するものとたのを $e^{-\frac{Q+E}{RT}}$ と訂正し、二種のガスに就き假令 Q が等しくとも E の値に大差があれば蒸發速度を異にし又 E が異なる爲 Q の大なる方が Q の小なる方よりも蒸發速度が大になり得る事を述べてゐる。吸着速度は之と全く逆である。

彼は以上の如き活性化過程を考へに入れた一般説を以て Ni, Pt, Pd, Cu, Au, Wo, C. Oxide Catalysts 等に對する H_2 , O_2 , CO , N_2 , H_2O , SO_2 等の吸着につ

いて多くの人々の測定例をよく説明してゐる。(窪 川)

溶液中の反應の運動論

E. A. Moelwyn-Hughes 及び C. N. Hinshelwood;

Proc. roy. Soc. A, 131, 177 (1931)

1) Cl_2O の瓦斯状態に於ける分解と CCl_4 中に於ける分解の比較

一般に溶液中に於ける二次反應の速度はその反應が同一の活性化エネルギーで瓦斯状態で起ると考へて計算した速度の數百乃至數千分の一である事を Christiansen, Norrish 等が見出して居る。Norrish 等は之を溶媒分子の衝突による脱活作用に歸した。著者は二次反應たる Cl_2O の熱分解 $2\text{Cl}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Cl}_2 + \text{O}_2$ が CCl_4 中に於ても瓦斯状態に於けると同様に進行する事を明にした。即ち活性化エネルギー、反應次數、反應速度がこの二つの場合に互によく一致した。之によつて分る如く溶液の爲の反應速度遅延の現象は總ての溶媒に共通のものでなく各溶媒に特有なものであり所謂 ideal solution に於ては起らない。

2) Trinitrobenzoic acid の種々の溶媒中に於ける熱分解即ち $\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_3\text{COOH} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_3 + \text{CO}_2$

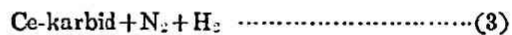
この反應は水、アエソール、ニトロベンゼン、アセトフェノン、トルエンを溶媒とした時總べて一次反應であつたが速度恒數、活性化エネルギーの値は溶媒が異れば異なる。又一般に溶媒の乾燥の程度が高い程反應速度は小で活性化エネルギーは大である、之は多分水が溶媒の電氣的性質を變へる爲であらうと考へた。この水分の影響は非常に大であるから上記の如き諸研究に於ては溶媒の乾燥程度に多大の注意を拂ふ必要がある。(高 木)

CeO_2 の存在に於ける HCN の生成

Walter König; Zeitschr. Elektrochem. **37**, 2—11 (1931)

CeO_2 を觸媒とする, $\text{CO} + \text{NH}_3 \rightarrow \text{HCN}$ なる反應に關して (I) 中間化合物の存否; (II) 處理法を異にした觸媒に就て結晶粒子の大きさとその氣體吸着力及び觸媒能力との關係; (III) 及びその反應機構とに就て論じて居る。

(I) 先づ中間體として Ce-hydrid, Ce-nitrid, 及び Ce-narbid を考へ、此等が中間體とならば



の何れかに依て HCN が生成せられる可きものと考へた。之を確める前に、先づ Ce-hydrid と N_2 及び Ce-nitrid と H_2 との間の反應に就て、實驗した結果に依れば、Lipsky (Z. Elektrochemie, 15, 196, 1906) の説に反して NH_3 の發生を認めなかつた。然るに、それらの場合に、 N_2 或は H_2 に少量の O_2 をかへる事に依て NH_3 を發生し、且つそれが Nitrid 或は Hydrid か Oxyd になる迄續行される事を認めた。即ち Nitrid 中の N 或は Hydrid 中の H が O に依て置換される際に Nitrida と Oxyde の境界に於て NH_3 の生成が行はれると考へられる。この結果から期待される様に先の (1), (2) に於ては O_2 が無い場合には HCN が發生せず、又 (3) の場合には O_2 の存否に拘らず HCN を發生しなかつた。且つ Ce-hydrid; nitrid; karbid 等の觸媒能が CeC_2 に比して遙に小なる事も併せ考へて上の様な中間體は否定させるべきものとされた。

(II) 次に處理方法を異にした四種の CeO_2 に就て、その觸媒能即ち HCN 生成率、及び NH_3 に對する吸着力及び結晶子 (Kristallit) の大きさを比較して次表の如き結果を得た。

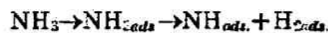
觸媒の種類	H ₂ (N生成量 mM/hour (3gClO ₂))	CeO ₂ 5gに吸着 されたNH ₃ の量Cm ³	結晶子の 後の長さ (ÅE)
1) CeOxyd (Merek 製)	6.477	24.02	122
2) " (同上の物を一度焙 焼せる物)	12.44	0.5	∞
3) " (工業用金Ceを 酸化せる物)	5.232	1.5	243
4) " (工業用 Hydroxyd より製せられたる)	3.158	2.6	273

之に依て見れば、最小の結晶子を有する CeO₂ が氣體吸着力及び觸媒能力に於て最大を示し、結晶子の最大なるものがそれらの能力に於て最小を示す事が認められる。又その吸着力よりも寧ろその結晶子の後の長さの方が其の觸媒能と平行を示し且つ肉眼的の粒子の大きさはそれに對して重要な意義を有せぬ事が確められた。

上の表の (1) なる CeO₂ 觸媒に就てその結晶子の全表面積及び吸着された NH₃ 分子數とを計算した結果に依れば ClO₂ 結晶の全表面に存在する Ce 原子 1 個に就き NH₃ 分子 0.38 個の割合となつた。即ち大體一分子層が形成されて居る事になる。但しこの計算は各結晶子が夫々獨立に存在すると云ふ假定の下になされたものである。

實測に依れば HCN 生成率に對して NH₃ の分壓よりも CO のそれの方が大きな影響を與へるのであるが、これは CeO₂ の NH₃ に對する吸着力が CO に對するよりも遙に大なる事から考へて、比較的弱く吸着される CO の吸着量は其の壓力に比例するが、強く吸着される NH₃ の吸着量は其の分壓に影響される事が少ない爲であると説明された。

(III) 最後にこの反應の機構として著者は次の如きものを考へて居る。



—(抄 録)—

沃素と沃度エチレンの光化学反応に對する
光の波長の影響

H. J. Schumacher 及び G. Stieger; Zeitschr.
phys. Chem. B, 12, 438 (1931)

四鹽化炭素溶液中に於ける沃素と沃素エチレンとの間の反應は, Schumacher 及び E. O. Wiig (Z. phys. Chem., B 11, 45, 1930) によつて審しく研究せられてゐるが, その反應様式は次の様である。

1. $J_2 + h\nu \rightarrow J + J$
2. $J + C_2H_4J_2 \rightarrow C_2H_4J + J_2$
3. $C_2H_4J \rightleftharpoons C_2H_4 + J$

反應2は約 11.5Kcal の活性化熱を要する。初期反應として, 沃素分子は一個の光量子を吸収して沃素原子に解離する。しかるに沃素の分子スペクトルを見ると, 帶狀スペクトルより連續スペクトルに移る收斂極限は 4995\AA の所にある。それ故に著者等は水銀ランプを光源として, その内 436, 546 及び $578\mu\mu$ の光をあてゝ, それぞれの波長に對する反應速度の差異をしらべてみた。

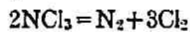
反應によつて生じた J_2 の量を分析して, その結果より量子生成率を計算してみると, 連續スペクトル中にある $\lambda = 436\mu\mu$ の場合は, 收斂極限以内にある $\lambda = 546$ 或は $578\mu\mu$ の場合の六倍乃至七倍になつてゐる。

Jost (Z. phys. Chem., 134, 92, 1928) もやはり Br_2 と H_2 から光の作用によつて BrH の生ずる反應に對して波長の影響を見てゐるが, 彼によると Br_2 の收斂界 5107\AA の兩側にある波長に對して, 量子生成率に大した變化を認めてゐない。この場合は Br_2 を解離せしむるには Br_2 分子を收斂極限以上のエネルギー状態に持ち來すことよりも, 主として刺戟された分子間の衝突によつて二個の正常状態の臭素原子に解離する事が考へられる。(北 川)

鹽素の存在に於ける三鹽化窒素の光化學分解

Griffiths 及び Norish; Proc. Roy. Soc. A, 130, 591 (1931)

鹽素水素の光による結合の際に誘導期間が存在することは主としてアムモニア或は三鹽化窒素の存在による。これは Burgess 及び Chapman によつて確められてゐる。又 Chapman によつて 10^{-6} の三鹽化窒素は鹽素水素の反應速度を非常におくらせることが見出された。誘導期間に於ては壓力は徐々に増加し、これは Budde 効果並に Draper 効果から明かに區別し得るものであつて、恐らく次の反應による壓力の増加であらう。



これと全く同様の壓力の増加が水素の全然ない場合に於ても認められ、その増加の速度は鹽素によつて吸収された光の量に比例する。これらの事から鹽素水素の結合の場合の誘導期間に於ける現象は明かに鹽素の光化學的増感による NCl_3 の分解である。Norish 及び Griffiths はこの分解に就て次の様な研究を行つたのである。

鹽素は HCl と KMnO_4 とから作り、アムモニアは NH_4Cl と NaOH とから作り、この兩氣體を混合することによつて NCl_3 及び Cl_2 の混合氣體を得た。これに光をあて、壓力の變化を Bourdon の壓力計で讀んだ。光源は石英水銀燈を用ひ、光の強さはサーモパイルによつて測定した。

反應は青及び紫外部の光によつてのみ起り、黃色光 (579μ) 或は綠色光 (546μ) の光は影響がない。吸収される光の量は 365μ 及び 436μ の光に就て、何れも Cl_2 の量に比例し、反應の様子はこの兩方の光に就て同様である。最初 Budde 効果による急激なる壓力の増加があり、それに次で零次反應が起り、最後は爆發的に壓力の増加が認められる。この最後の爆發は鹽素の壓力の小さな程著しく、最後に残つた微量の NCl_3 が光の通路へ擴散する速度が大なる程鋭敏に現

抄

録

(35)

はれるらしい。反應速度は吸収された光量子の數に比例し、又量子効率 r は鹽素の壓力に逆比例する。實驗的に得た r の式は

$$r = \frac{1}{0.0038 P_{Cl_2}} + 2.5$$

r は P_{Cl_2} に對して約 20 から極限值 2.5 まで雙曲線的に變化する。反應の次數から最初は表面反應を思はせたが、表面反應とするには實際種々の困難がある。それ故に反應は氣體均一系に於けるものであつて量子効率から見れば恐らく連鎖反應であらう。最初光量子を吸収して Cl 原子が出來るといふことは最も有り得べきことで、これは相當長い生命を有する故に次に NCl_3 と衝突する迄存在し、次の連鎖反應が起るのであらう。

- a) $NCl_3 + Cl = NCl_2 + Cl_2$
 $NCl_2 + NCl_3 = N_2 + 2Cl_2 + Cl$
- b) $NCl_3 + Cl + X = NCl_4 + X$
 $NCl_4 + NCl_3 = N_2 + 3Cl_2 + Cl$
- c) $NCl_3 + Cl = NCl + Cl_3$
 $Cl_3 = Cl_2 + Cl$
 $NCl + NCl = N_2 + Cl_2$ (表面に於て) (城 野)